

SEA JP2000212776/PN

L80 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 2000-596715 [57] WPIDS

DNN N2000-441914 DNC C2000-178720

TI Chemo-mechanical polish water system dispersing element for sanding metal layers, consists of oxidizing agent particles having specific diameter and forms specific etching depth on metal layer, when contacted.

DC A85 G04 L03 P61 U11

PA (JAPS) JSR CORP

CYC 1

PI JP 2000212776 A 20000802 (200057)* 6p <--

ADT JP 2000212776 A JP 1999-9903 19990118

PRAI JP 1999-9903 19990118

AN 2000-596715 [57] WPIDS

AB JP2000212776 A UPAB: 20001109

NOVELTY - The dispersing element consists of grinding particles of an oxidizing agent having average particle diameter 0.1-3 μ m and water. The etching depth of a metal layer when contacted with the dispersing element for 30 minutes, is 2000 Angstrom or less. Sanding of the metal layer is performed using the dispersing element.

USE - Used for chemo-mechanical sanding of metal layers such as processed film of semiconductor device.

ADVANTAGE - Polish velocity of the metal layer is increased. Generation of scratch on the ground surface, is prevented. Usage of the dispersing element is environmentally safe.

Dwg.0/1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212776

(P2000-212776A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 2 3 F 1/14		C 2 3 F 1/14	3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H 4 K 0 5 7
C 0 9 K 13/00		C 0 9 K 13/00	5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
21/308		21/308	F
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-9903

(22) 出願日 平成11年1月18日(1999.1.18)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 服部 雅幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 窪田 清信

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

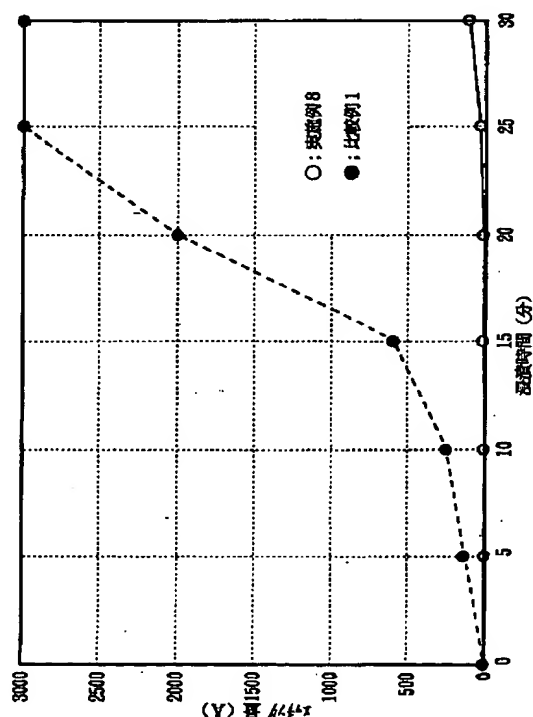
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学機械研磨用水系分散体

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の被加工膜等の金属層に有用な化学機械研磨用水系分散体を提供する。

【解決手段】 過酸化水素、過酢酸、有機過酸化物、過マンガン酸化合物等の酸化剤、シリカ、アルミナ等の無機粒子、或いはポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート等の有機粒子からなる平均粒子径0.01~3 μ m、特に0.05~1.0 μ mの砥粒、及び水を含有する水系分散体であって、金属層を有する被研磨物を30分間浸漬した場合の、金属層のエッチング深さが2000 \AA 以下であり、半導体装置の被加工膜等の金属層の化学機械研磨に用いられる水系分散体を得る。この水系分散体に、3~3000ppmのアルミニウム、チタン、クロム等の多価金属のイオン、及びパラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の有機酸、硝酸、塩酸等の無機酸を更に含有させることもできる。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化剤、平均粒子径0.01～3 μ mの砥粒及び水を含有し、金属層と30分間接触させた場合の、該金属層のエッチング深さが2000Å以下であり、該金属層の研磨に用いられることを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項2】 多価金属イオン、酸化剤、酸、平均粒子径0.01～3 μ mの砥粒及び水を含有し、金属層と30分間接触させた場合の、該金属層のエッチング深さが2000Å以下であり、該金属層の研磨に用いられることを特徴とする化学機械研磨用水系分散体。

【請求項3】 上記多価金属イオンが、アルミニウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、スズ及びセリウムから選ばれる1種以上の金属のイオンであり、その濃度が3～3000ppmである請求項2記載の化学機械研磨用水系分散体。

【請求項4】 上記酸化剤が、過酸化水素及び水溶性の有機過酸化物から選ばれる1種以上である請求項1乃至3のうちのいずれか1項に記載の化学機械研磨用水系分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学機械研磨用水系分散体に関する。更に詳しくは、本発明は、半導体装置の被加工膜等の金属層の化学機械研磨において特に有用な水系分散体に関する。本発明の化学機械研磨用水系分散体を使用して金属層を研磨すれば、研磨速度が大きく、効率的に研磨することができ、且つ過度なエッチング、シンニング、デッシング、キーホール及びスクラッチ等の発生が少なく、被加工面を高度に仕上げるができる。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の集積度の向上、多層配線化などにもない、被加工膜等の研磨に化学機械研磨の技術が導入されている。特開昭62-102543号公報、特開昭64-55845号公報、特開平5-275366号公報、特表平8-510437号公報、特開平8-17831号公報、特開平8-197414号公報及び特開平10-44047号公報等に開示されているように、プロセスウエハ上の絶縁膜に形成された孔や溝などに、タングステン、アルミニウム、銅等の配線材料を埋め込んだ後、研磨により余剰の配線材料を除去することによって配線を形成する手法が知られている。

【0003】このような研磨においては、化学的エッチングと機械的な研磨とを効果的に組み合わせることが必要であり、これらの化学的作用と機械的作用とのバランスが精度の高い良好な研磨面を得るうえで重要である。化学的エッチングが強すぎると、過度なエッチング、シンニング、デッシング、キーホールなどの問題が発生する。一方、機械研磨が強すぎると、機械的損傷が大きく

スクラッチの原因となる。また、化学的エッチング、機械研磨ともに弱い場合は、研磨速度が小さすぎて実用的ではない。

【0004】この化学機械研磨のための研磨剤として、特公平6-103681号公報には、研磨剤粒子、遷移キレート塩及びこの塩を溶解する溶媒からなる研磨組成物が記載されている。更に、特公平6-3133164号公報には、水性コロイダルシリカゾル又はゲルからなる研磨材と、過硫酸塩からなる研磨促進剤により構成される研磨組成物が開示されている。また、特開平7-233485号公報には、アミノ酢酸及びアミド硫酸と酸化剤及び水を含有する研磨組成物が記載されている。しかし、これらの研磨組成物の多くは、化学的研磨性能を高めた結果、配線材料が過度にエッチングされ、研磨速度は大きいものの、被研磨面に腐食痕が残り、良好な仕上げ面を得ることができないとの問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、研磨速度が大きく、効率的に研磨することができ、且つ過度なエッチング、シンニング、デッシング、キーホール及びスクラッチなどの発生が少なく、精度の高い良好な仕上げ面を得ることができる化学機械研磨用水系分散体を提供することを目的とする。また、本発明は、半導体装置の被加工膜等の金属層の研磨において有用な化学機械研磨用水系分散体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】第1発明の化学機械研磨用水系分散体は、酸化剤、平均粒子径0.01～3 μ mの砥粒及び水を含有し、金属層と30分間接触させた場合の、該金属層のエッチング深さが2000Å以下であり、該金属層の研磨に用いられることを特徴とする。また、第2発明の化学機械研磨用水系分散体は、多価金属イオン、酸化剤、酸、平均粒子径0.01～3 μ mの砥粒及び水を含有し、金属層と30分間接触させた場合の、該金属層のエッチング深さが2000Å以下であり、該金属層の研磨に用いられることを特徴とする。

【0007】上記「酸化剤」としては、水溶性のものであれば特に制限されることなく使用することができ、半導体装置の被加工膜等の金属層の電気化学的性質などにより、例えば、Pourbaix線図等によって適宜のものを選択して使用することが好ましい。この酸化剤としては、具体的には、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、tert-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸化合物、重クロム酸カリウム等の重クロム酸化合物、ヨウ素酸カリウム等のハロゲン酸化合物、硝酸及び硝酸鉄等の硝酸化合物、過塩素酸等の過ハロゲン酸化合物、フェリシアン化カリウム等の遷移金属塩、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、並びにヘテロポリ酸等が挙げられる。こ

(3)

これらのうちでは、金属元素を含有せず、分解生成物が無害である過酸化水素及び有機過酸化物が特に好ましい。これらの酸化剤を含有させることにより、特に半導体装置の被加工膜等の金属層を研磨する場合に、研磨速度を大きく向上させることができる。

【0008】酸化剤の含有量は、水系分散体を100重量部とした場合に、0.1～15重量部とすることができ、特に1～10重量部、更には2～8重量部とすることが好ましい。この含有量が0.1重量部未満では、水系分散体の研磨速度が十分に大きくならない。一方、15重量部含有させれば研磨速度を十分に向上させることができ、15重量部を超えて多量に含有させた場合は、被研磨面に腐食が発生したり、取り扱い上、危険であって好ましくない。

【0009】上記「砥粒」としては、シリカ、アルミナ、チタニア及びジルコニア等の無機砥粒を使用することができる。また、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン及びスチレン系共重合体、ポリアセタール、飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン及びオレフィン共重合体、フェノキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等の(メタ)アクリル樹脂及びアクリル系共重合体などの熱可塑性樹脂からなる有機砥粒を用いることもできる。

【0010】この有機砥粒としては、スチレン、メチルメタクリレート等と、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等とを共重合させて得られる、架橋構造を有する重合体からなるものを使用することもできる。更に、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂からなる有機砥粒を用いることもできる。これらの無機砥粒及び有機砥粒は、それぞれ1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、無機砥粒と有機砥粒とを併用することもできる。

【0011】砥粒として機能する重合体粒子の形状は球状であることが好ましい。この球状とは、鋭角部分を有さない略球形のものをも意味し、必ずしも真球に近いものである必要はない。球状の研磨粒子を用いることにより、研磨の際に被研磨面にスクラッチが発生したり、被研磨面が粗面となることが防止、或いは少なくとも抑制される。

【0012】砥粒の平均粒子径は「0.01～3 μ m」であり、この平均粒子径が0.01 μ m未満では、十分に研磨速度の大きい水系分散体を得ることができない。一方、平均粒子径が3 μ mを超える場合は、砥粒が沈降し、分離してしまつて、安定な水系分散体とすることが容易ではない。この平均粒子径は特に0.05～1.0 μ m、更には0.1～0.7 μ mであることが好ましい。この範囲の平均粒子径を有する砥粒であれば、研磨

速度が大きく、且つ粒子の沈降、及び分離を生ずることのない、安定な化学機械研磨用水系分散体とすることができる。尚、この平均粒子径は、透過型電子顕微鏡によって観察することにより測定することができる。

【0013】また、砥粒の含有量は、水系分散体を100重量部とした場合に、0.1～20重量部とすることができ、特に1～15重量部、更には2～10重量部とすることが好ましい。砥粒の含有量が0.1重量部未満では研磨性能の向上が十分ではなく、一方、20重量部を超えて含有させた場合はコスト高になるとともに、水系分散体の安定性が低下するため好ましくない。

【0014】第2発明において、上記「多価金属イオン」としては、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、錫、アンチモン、タンタル、タングステン、鉛及びセリウム等の金属のイオンが挙げられる。これらは1種のみであってもよいし、2種以上の多価金属イオンが併存していてもよい。この多価金属イオンとしては、第3発明のように、アルミニウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、錫及びセリウムから選ばれる1種以上の金属のイオンであることが、研磨速度がより高くなるため特に好ましい。

【0015】水系分散体に含まれる多価金属イオンの含有量は、第3発明のように、3～3000ppmであることが好ましい。この含有量は、特に10～2000ppm、更には30～1000ppmであることがより好ましい。この多価金属イオンは酸化剤の機能を促進する作用を有するものであり、多価金属イオンの含有量が3ppm未満では、この促進作用が不十分となり、研磨速度が十分に高くないため好ましくない。一方、3000ppmを超える多価金属イオンを含有させた場合は、半導体装置の被加工膜等が金属イオンによって汚損されるため好ましくない。

【0016】この多価金属イオンは、多価金属元素を含む硫酸塩、酢酸塩等の塩或いは錯体を水系媒体に添加して生成させることができ、多価金属元素の酸化物を添加して生成させることもできる。また、水系媒体に添加され、1価の金属イオンが生成する化合物であっても、このイオンが酸化剤により多価金属イオンになるものであれば使用することができる。

【0017】上記「酸」を含有させ、pHを調整することにより、水系分散体の分散性、安定性及び研磨速度をより向上させることができる。この酸は特に限定されず、有機酸、無機酸のいずれも使用することができる。有機酸としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、イソブレンスルホン酸、グルコン酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、マロン酸、ギ酸、シユウ酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸及びフタル酸等が挙げられる。これらの有機

(4)

酸は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。また、無機酸としては、硝酸、塩酸及び硫酸等が挙げられ、これら無機酸も1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。更に、有機酸と無機酸とを併用することもできる。これらの酸は、水系分散体を100重量部とした場合に、0.1～10重量部、特に1～8重量部含有させることができる。酸の含有量が0.1～10重量部の範囲であれば、分散性に優れ、十分に安定な水系分散体とすることができ、また、エッチング等が抑えられ、研磨速度も向上するため好ましい。

【0018】第1及び第2発明の水系分散体では、半導体装置の被加工膜等の金属層と水系分散体とを30分間接触させた場合の、この金属層の「エッチング深さ」が「2000Å以下」である。このエッチング深さは、特に30～1500Å、更には20～1000Å程度とすることができるが、研磨速度及び被研磨面における腐食の有無等を勘案し、酸化剤の含有量、多価金属イオン濃度等を適宜調整して、所要のエッチング深さとするのが好ましい。

【0019】本発明では、このように水系分散体の組成成分によってエッチングの程度を調整することにより、所要の研磨性能を有する化学機械研磨用水系分散体とすることができる。尚、金属層と水系分散体とを接触させる方法は特に限定されないが、この金属層を有する半導体装置の被加工膜等を、水系分散体に浸漬する方法が、より確実に接触させることができ、且つ簡便であるため好ましい。

【0020】本発明の水系分散体では、その媒体としては、水、及び水とメタノール等、水を主成分とする混合物を使用することができるが、水のみを用いることが特に好ましい。

【0021】また、金属層を有する被加工膜としては、超LSI等の半導体装置の製造過程において半導体基板上に設けられる純タングステン膜、純アルミニウム膜、或いは純銅膜等の他、タングステン、アルミニウム、銅等と他の金属との合金からなる膜などが挙げられる。

【0022】更に、本発明の水系分散体による半導体装置の被加工膜等の化学機械研磨は、金属酸化物の粒子を研磨粒子とする従来の方法において用いられている市販の化学機械研磨装置（ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510、LGP-552」等）を用いて行なうことができる。

【0023】また、研磨後、被研磨面に残留する砥粒は除去することが好ましい。この砥粒の除去は通常の洗浄方法によって行うことができるが、砥粒が有機粒子の場

合は、被研磨面を、酸素の存在下、高温にすることにより、有機砥粒を燃焼させて除去することもできる。燃焼の具体的な方法としては、酸素プラズマに晒したり、酸素ラジカルをダウンフローで供給すること等のプラズマによる灰化处理等が挙げられ、これによって残留する有機砥粒を被研磨面から容易に除去することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明をより詳しく説明する。

10 実施例1

0.214重量部のグルコン酸銅（銅イオンとして300ppm含有することになる。）、4重量部の過酸化水素、4重量部のコハク酸及び5重量部のヒュームド法シリカ粒子（アエロジル#50）を、イオン交換水に配合し、100重量部の化学機械研磨用水系分散体を調製した。

【0025】この水系分散体に半導体装置のタングステン層を有する被加工膜を30分間浸漬したところ、タングステン層のエッチング深さは400Åであった。また、6インチ熱酸化膜付きシリコンウエハ上のタングステン膜（膜厚；3000Å）を、化学機械研磨装置（ラップマスターSFT社製、型式「LGP-510」）にセットし、多孔質ポリウレタン製の研磨パッド（ロデールニッタ社製、商品名「IC1000」）を用い、加重300g/cm²になるようにして研磨を行った。ウレタンパッド表面には水系分散体を150cc/分の速度で供給しながら、50rpmで1分間回転研磨した。その結果、研磨速度は1500Å/分であった。また、走査型電子顕微鏡によって観察したところ、タングステン膜の表面には腐食はまったく観察されなかった。

【0026】尚、エッチング深さは、4探針法による抵抗率測定器（NSP社製、シグマ5型）によりシート抵抗を測定することにより求めた。研磨速度は、このシート抵抗に基づき、予め作成した検量線から残留膜厚を求め、下記の式に従って算出した。

研磨速度（Å/分）＝（研磨前膜厚－残留膜厚）／研磨時間

【0027】実施例2～12及び比較例1、2

多価金属イオンを生成するための化合物の種類及び配合量を表1に記載のようにした他は、実施例1と同様にして実施例2～12及び比較例1、2の化学機械研磨用水系分散体を調製した。この水系分散体を使用し、実施例1と同様にしてエッチング深さ及び研磨速度を測定し、腐食の有無を観察した。結果を表1に併記する。

【0028】

【表1】

(5)

表 1

		多価金属イオン	化合物	多価金属イオン濃度 (ppm)	過酸化水素 (部)	エッチング 深さ (Å)	研磨速度 (Å/分)	腐食
実 験 例	1	銅	グルコン酸銅	300	4	400	1500	なし
	2	アルミニウム	硫酸アルミニウム			200	1200	
	3	スズ	硫酸スズ			500	2200	
	4	セリウム	酢酸セリウム			1200	1500	僅少
	5	チタン	硫酸チタン			300	1900	なし
	6	鉄	硫酸鉄	10		50	800	
	7			30		80	1100	
	8			100		100	900	
	9			300		200	1500	
	10			1000		600	1800	僅少
	11			2500		1400	2400	
	12	—	—	0		200	600	なし
比 較 例	13	鉄	硫酸鉄	50000	0	3000	1100	多い
	14	—	—	0	16	2600	1500	

【0029】表1の結果によれば、実施例1～11では、多価金属イオンの種類及びその濃度によって違いはあるものの、エッチング深さは50～1400 Åの範囲にあり、研磨速度はエッチング深さとの相関はないが、800～2400 Å/分と十分な速度で研磨されていることが分かる。また、腐食はまったくなし或いは僅少であり、ほとんど問題ないことが分かる。更に、実施例12では、エッチング深さは200 Åであり、研磨速度は600 Å/分であって、多価金属イオンを含有していなくても、研磨速度は十分に大きく、且つ腐食はまったく生じていないことが分かる。一方、比較例1及び2では、十分な速度で研磨を行うことはできるものの、エッチング深さが大きく腐食が多いことが分かる。

【0030】また、図1は、実施例8と比較例1の水系分散体の浸漬時間とエッチング深さとの相関を表すものである。この図1によれば、実施例8では、エッチングは穏やかに進み、30分後でも100 Åであることが分

かる。一方、比較例1では、エッチングはかなりの速度で進行し、30分後には3000 Åの深さにまでなっている。そのため、上記のように研磨後の金属層表面の腐食が激しく、研磨することはできるものの、実用的ではないことが分かる。

【0031】

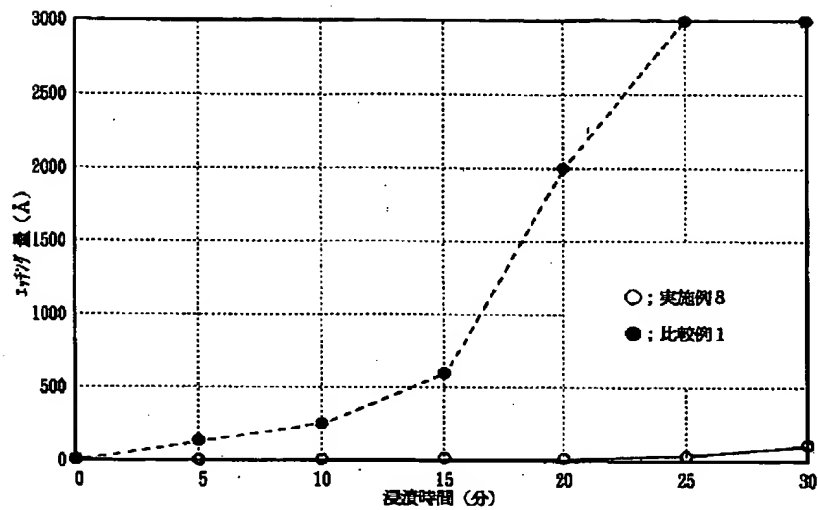
【発明の効果】第1及び第2発明の化学機械研磨用水系分散体を研磨剤として、半導体装置の被加工膜等の金属層を研磨すれば、研磨速度が大きく、且つ被研磨面にスクラッチが発生することもない。特に、第4発明の特定の酸化物を使用すれば、重金属を含有していないため安全であり、且つ分解生成物も無害なものであるため、作業環境上も好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例8と比較例1との、浸漬時間とエッチング量との相関を比較して表すグラフである。

(6)

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

// C 0 9 K 3/14

識別記号

5 5 0

F I

C 0 9 K 3/14

テーマコード (参考)

5 5 0 E

5 5 0 H

5 5 0 M

(72) 発明者 元成 正之

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

30

F ターム (参考) 3C058 AA07 CA01 CB01 CB02 CB03

CB10 DA02 DA12 DA17

4K057 WA11 WB04 WB05 WB08 WB15

WE02 WE03 WE08 WE11 WE13

WE14 WE25 WE30 WG03 WG04

WN01

5F043 AA24 AA26 BB16 BB18 DD16

(72) 発明者 飯尾 章

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内